



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N / 273 634 4

(22) 28.02.85

(44) 16.04.86

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Schödel, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Keck, Michael, Dipl.-Chem.; Neumann, Ulrich, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren und Anordnung zur Katalysatoraktivitätsbestimmung

(57) Verfahren und Anordnung zur Katalysatoraktivitätsbestimmung in Reaktionen mit Wärmetönungen mit dem Ziel, den Kostenaufwand für die katalytische Prüfung von Katalysatoren zu verringern. Die Aufgabe, Verfahren und Anordnung zu entwickeln, die mit geringem Aufwand zuverlässige Kenngrößen liefern, wird gelöst, indem man drei bis fünf parallelgeschaltete und in einem Strahlungssofen beheizte Reaktionsrohre mit 0,05 bis 2 g Katalysatorprobe beschickt, die Gasströmungsgeschwindigkeiten von 2 bis 30 l/h in den Reaktionsrohren mit parallelgeschalteten Drosseln einstellt, das umzusetzende Substrat in die zentrale, zu den Strömungsreglern führende gereinigte Gasströmung zudosiert, die Probenahme mittels des an den Reaktionsrohrausgängen gekoppelten Mehrfachprobegeber gleichzeitig vornimmt, die Proben nacheinander dem Gaschromatographen zudosiert und die Temperatursteuerung des Strahlungssofens über in den Katalysatorschüttungen angeordneten Thermoelemente vornimmt. Die Spannungen der Thermoelemente werden mit einem rotierenden Abgreifer dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zugeleitet. Die Anordnung besteht aus drei bis fünf parallelgeschalteten Reaktionsrohren. Vor den Reaktionsrohreingängen ist jeweils eine Drossel angeordnet. In die zu den parallelgeschalteten Drosseln führende zentrale Gasversorgungsleitung ist eine Substratdosierstelle mit nachfolgendem Mischgefäß eingebaut. Die Reaktionsrohrausgänge sind mit einem Mehrfachprobegeber gekoppelt. In die Reaktionsrohre, die in einem Strahlungssofen angeordnet sind, ragen Thermoelemente, die über einen rotierenden Abgreifer mit dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zeitweise verbunden sind.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Katalysatoraktivitätsbestimmung in Reaktionen mit großen Wärmetönungen mit Integralströmungsreaktoren im Temperaturbereich von 293 bis 993 K nach vorhergehender Katalysatoraktivierung, dadurch gekennzeichnet, daß drei bis fünf parallelgeschaltete Reaktionsrohre, die in einem Strahlungssofen beheizt werden, mit 0,05 bis 2 g der verschiedenen Katalysatorproben beschickt werden, die Gasströmungsgeschwindigkeiten von 2 bis 30 l/h in den Reaktionsrohren mit parallelgeschalteten Drosseln eingestellt werden, das umzusetzende Substrat in die zentrale, zu den Strömungsreglern führende, gereinigte Gasströmung zudosiert wird, die Probenahme an den Reaktionsrohrausgängen mit einem Probegeber gleichzeitig vorgenommen wird, die Proben nacheinander dem Gaschromatographen zudosiert werden und die Temperatursteuerung des Strahlungssofens über in den Katalysatorschüttungen angeordneten Thermoelementen erfolgt, indem die Spannungen der Thermoelemente der Reaktionsrohre nacheinander mittels rotierenden Abgreifer dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zugeführt werden, wobei die Übertragungszeit für jedes Thermoelement 1 bis 3 sec beträgt.
2. Anordnung zur Katalysatoraktivitätsbestimmung, dadurch gekennzeichnet, daß drei bis fünf Reaktionsrohre parallel geschaltet sind, vor jedem Reaktionsrohreingang eine Drossel angeordnet ist, in die zu den parallel geschalteten Drosseln führende zentrale Gasversorgungsleitung eine Substratdosierstelle mit nachfolgendem Mischgefäß eingebunden ist, die Reaktionsrohrausgänge mit einem Mehrfachprobegeber gekoppelt sind, Reaktionsrohre in einem Strahlungssofen angeordnet sind und daß in allen Reaktionsrohren ein Thermoelement angebracht ist und die Thermoelemente über einen rotierenden Abgreifer mit dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zeitweise verbunden sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anordnung zur Bestimmung der katalytischen Aktivität von Versuchskatalysatoren und technischen Katalysatoren zum Zwecke der Qualitätskontrolle und für die Vorbereitung des Einsatzes der Katalysatoren in Produktionsanlagen für Reaktionen mit großer Wärmetönung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist schon seit langem bekannt, daß die katalytische Wirksamkeit von Katalysatoren mittels Mikroreakorteknik in Laboratorien und Technika geprüft wird. Dabei sind in zahlreichen Fällen die Mikroreaktoren mit Gaschromatographen gekoppelt, mit denen eine Analyse der Reaktionsprodukte vorgenommen wird. Über den Einsatz einer solchen Mikroreakorteknik berichtete bereits E. BAYER (Angew. Chemie 69, 732 (1957)). Diese Methode ist durch die US-Patentschrift 2 905 539 bekannt. Bei den katalytischen Untersuchungen wird die Wirksamkeit der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur, des Druckes, der Gaszusammensetzung und anderen Untersuchungsparametern geprüft. Es ist ferner bekannt, daß für viele heterogen-katalysierte Reaktionen im technischen Maßstab Mehrrohrreaktoren eingesetzt werden. Dabei treten die Reaktionskomponenten gasförmig an einem Ende des Mehrrohrreaktors ein und durchströmen die einzelnen Rohre, in denen der Katalysator angeordnet ist. Hierbei wandeln sich die Ausgangsstoffe um und die gasförmigen Reaktionsprodukte treten an den Reaktorausgängen aus und verlassen gesammelt die Reaktoranlage.

Die BRD-OS 2 714 939 nutzt einen technischen Mehrrohrreaktor zur Überprüfung der katalytischen Wirksamkeit von Katalysatoren aus, indem ein Rohr mit Versuchskatalysator gefüllt wird, das aus diesem Rohr austretende gasförmige Reaktionsprodukt aufgefangen und analysiert wird.

Für die Lösung von Suchforschungsproblemen sowie für die Qualitätskontrolle von technischen Katalysatoren ist diese Methode nur bedingt einsetzbar, da der Katalysatorprobenaufwand sehr groß ist und eine exakte Temperaturführung nicht möglich ist. Zudem besitzt diese Methode, wie auch die herkömmlichen Prüfeinrichtungen den Nachteil, daß der Aufwand von Zeit, Material und Energie relativ hoch liegt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren und eine Anordnung zur Bestimmung der katalytischen Wirksamkeit von Katalysatoren in Reaktionen mit großen Wärmetönungen zum Zwecke der Qualitätskontrolle und für die Vorbereitung des Katalysatoreinsatzes in Produktionsanlagen mit einem geringen Kostenaufwand.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Anordnung zur Bestimmung der Aktivität von Katalysatoren in Reaktionen mit Wärmetönungen zu entwickeln, die es gestatten, mit einem möglichst geringen Zeit-, Energie- und Materialaufwand zuverlässige und aussagekräftige Kenngrößen für die katalytische Aktivität von Versuchs- und technischen Katalysatoren zu erhalten.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Katalysatoraktivitätsbestimmung in Reaktionen mit großen Wärmetönungen mit Integralströmungsreaktoren im Temperaturbereich von 293 bis 993 K nach vorhergehender Katalysatoraktivierung dadurch gelöst, daß drei bis fünf parallel geschaltete Reaktionsrohre, die in einem Strahlungssofen beheizt werden, mit 0,05 bis 2 g der verschiedenen Katalysatorproben beschickt werden, die Gasströmungsgeschwindigkeiten von 2 bis 30 l/h in den Reaktionsrohren mit parallel geschalteten Drosseln eingestellt werden, das umzusetzende Substrat in die zentrale, zu den Strömungsreglern führende, gereinigte Gasströmung zudosiert wird, die Probenahme an den Reaktionsrohrausgängen mit einem Probegeber gleichzeitig vorgenommen wird, die Proben nacheinander dem Gaschromatographen zudosiert werden und die Temperatursteuerung des Strahlungssofens über in den Katalysatorschüttungen angeordneten Thermoelementen erfolgt, indem die Spannungen der Thermoelemente der Reaktionsrohre nacheinander mittels rotierendem Abgreifer dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zugeführt werden, wobei die Übertragungszeit für jedes Thermoelement 1 bis 3 sec beträgt. Diese Aufgabe wird weiterhin durch eine Anordnung zur Katalysatoraktivitätsbestimmung erfindungsgemäß gelöst, indem drei bis fünf Reaktionsrohre parallel geschaltet sind, vor jedem Reaktionsrohreingang eine Drossel angeordnet ist, in die zu den parallel geschalteten Drosseln führende zentrale Gasversorgungsleitung eine Substratdosierstelle mit nachfolgendem Mischgefäß eingebunden ist, die Reaktionsrohrausgänge mit einem Mehrfachprobegeber gekoppelt sind, die Reaktionsrohre in einem Strahlungssofen angeordnet sind und daß in allen Reaktionsrohren ein Thermoelement angebracht ist und die Thermoelemente über einen rotierenden Abgreifer mit dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zeitweise verbunden sind. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die kurzzeitige nacheinanderfolgende Temperatursteuerung der einzelnen Reaktoren zu einer solchen Temperaturkonstanz führt, daß mit der erfindungsgemäßen Anordnung reproduzierbare katalytische Kenndaten von Katalysatoren erhalten werden.

Wesentlich für die Erfindung ist, daß die Strömungsgeschwindigkeit in jedem einzelnen Reaktionsrohr getrennt eingestellt werden kann. Weiterhin ist für die erfolgreiche Anwendung der erfindungsgemäßen Anordnung wesentlich, daß die Reaktionsrohrausgänge mit einem Probegeber verbunden sind, der eine gleichzeitige Probenahme vornimmt und mit dem man die Proben nacheinander einem Gaschromatographen zuführen kann. Es hat sich als günstig erwiesen, wenn die aufeinanderfolgende Temperaturmessung und damit die Temperatursteuerung in jedem Reaktor über einen Zeitraum von mindestens 2 sec erfolgt. Ferner ist wichtig, daß als Ofen ein Strahlungssofen eingesetzt wird. Das Prinzip der Anordnung kann sowohl für katalytische Untersuchungen unter Normaldruck als auch für Untersuchungen unter erhöhtem Druck genutzt werden. Die Gasumstellungen sowie die Probendosiervorgänge können manuell bzw. automatisch vorgenommen werden. In der bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anordnung erfolgen die Gasumstellungen und Dosiervorgänge automatisch. Mit dem Auslösen des Dosiervorganges wird eine mikrorechnergestützte Auswerteeinheit zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Betrieb genommen. Die Erfindung soll anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Die drei einzelnen Reaktoren der Mehrfachreaktoranlage werden mit den Versuchskatalysatoren ($\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$) A, B und C beschickt, wobei die Katalysatoreinwaage 200 mg beträgt. Die Katalysatoren werden unter Wasserstoffströmung in einem Strahlungssofen temperaturprogrammiert auf 500°C hochgeheizt und 1 h bei dieser Temperatur ausgeheizt. Anschließend wird durch die Katalysatorschicht ein n-Heptan-Wasserstoffgemisch geleitet. Die Katalysatorbelastung beträgt 1,15 g n-Heptan/g. h. Die Herstellung dieses Gemisches erfolgt durch Einspritzen von n-Heptan mit einer Mikrodosiervorrichtung in die zentrale Wasserstoffleitung. Der Einspritzstelle ist ein Mischgefäß nachgeschaltet. Der Ausgang des Mischgefäßes führt zu einem Gasverteiler, an dem drei durchflußgeregelte Drosseln angeschlossen sind. Der Gasdruck in den Leitungen bis zu den durchflußgeregelten Drosseln beträgt 0,2 MPa. Mit den durchflußgeregelten Drosseln sind über Tauchungen die drei Reaktoren verbunden. Zur Messung und Steuerung der Temperatur in den drei Reaktoren ragen Thermoelemente in die Katalysatorschichten. Die Temperatursteuerung erfolgt derart, daß die Thermospannungen der Thermoelemente der einzelnen Reaktoren über einen rotierenden Abgreifer dem Sollwertgeber der Temperatursteuerung des Strahlungssofens zugeleitet werden, wobei die Meßzeit für jedes Thermoelement 2 sec beträgt. Nach den Reaktionszeiten von 30 und 90 min wird mit einem Mehrfachdosierprobegeber eine gleichzeitige Probenahme an den drei Reaktorausgängen vorgenommen. Die Proben werden automatisch nacheinander dem Gaschromatographen zur Analyse der Reaktionsprodukte zugeführt. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 1

Katalytische Kenndaten der nach dem Ausführungsbeispiel charakterisierten $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren

| Katalysator | n-Heptan-Umsatz in Mol-% | Aromatenbildung in Mol-% |
|-------------|-----------------------------|-----------------------------|
| A | $46,4 \pm 0,7$ | $22,9 \pm 0,4$ |
| B | $28,7 \pm 0,9$ | $12,4 \pm 0,2$ |
| C | $36,9 \pm 0,8$ | $23,5 \pm 0,4$ |

Die Ergebnisse zeigen, daß mit der erfindungsgemäßen Versuchsanordnung in kurzer Zeit und mit geringem Kostenaufwand zuverlässige Daten erhalten werden.

BEST AVAILABLE COPY

L14 ANSWER 162 OF 328 CA COPYRIGHT 2003 ACS

AN 106:70107 CA

TI Method and process for determination of catalyst activity

IN Schoedel, Rainer; Keck, Michael; Neumann, Ulrich

PA VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", Ger. Dem. Rep.

SO Ger. (East), 3 pp.

PI DD 234942 A1 19860416 DD 1985-273634 19850228

PRAI DD 1985-273634 19850228

AB Catalyst activity is routinely, rapidly, and accurately monitored in a sampling-testing system in which 3-5 samples, contg. 0.05-2 g catalyst each, are heated sep. and simultaneously in a radiation oven, sep. 2-30 L/h gas flows (contg. reactants and withdrawing products) are passed through the samples, and the products are withdrawn and sep. injected for anal.; each sample has a sep. temp.-measuring element and the temp. of each sample can be independently controlled and monitored by a rotating dial. Thus, 3 samples (contg. 200 mg each) of a Pt/Al₂O₃ alkane reforming catalyst were reduced in H and tested for reforming of heptane (at 1.15 g/g catalyst-h flow); the 3 samples had heptane conversions and yields of arom. hydrocarbons of 46.4 ± 0.7 and 22.9 ± 0.4 , 28.7 ± 0.9 and 12.4 ± 0.2 , and 36.9 ± 0.8 and 23.5 ± 0.4 mol%.

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Apr 16, 1986

DERWENT-ACC-NO: 1986-212588

DERWENT-WEEK: 198633

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalyst evaluator using gas chromatography - has parallel reaction tubes coupled to multiple sample source for chromatograph

INVENTOR: KECK, M; NEUMANN, U ; SCHODEL, R

PRIORITY-DATA: 1985DD-0273634 (February 28, 1985)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|-------------|----------------|----------|-------|----------|
| DD 234942 A | April 16, 1986 | | 000 | |

INT-CL (IPC): G01N 31/10

ABSTRACTED-PUB-NO: DD 234942A

BASIC-ABSTRACT:

The catalyst evaluation system has between 3 and 5 parallel reaction tubes containing the catalyst samples, supplied with a gas flow at a rate of between 2 and 30 l/h. The reaction tubes are contained within an oven and their outputs are coupled to a multiple sample source for a gas chromatograph.

The temp. of the oven is controlled by thermoelements associated with the reaction tubes.

USE/ADVANTAGE - Low cost catalytic testing of catalyst samples.

BEST AVAILABLE COPY